



KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020040042749 A
 (43)Date of publication of application: 20.05.2004

(21)Application number: 1020020071337
 (22)Date of filing: 15.11.2002

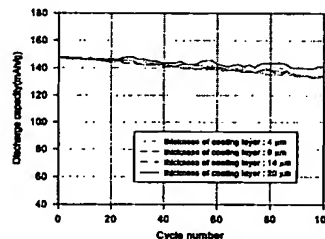
(71)Applicant: HANBAT NATIONAL UNIVERSITY
 (72)Inventor: KIM, DONG WON
 MIN, HYO SIK

(51)Int. Cl. H01M 2 /16

(54) GELLED SEPARATOR COATED WITH POROUS POLYMER AND ELECTROCHEMICAL CELL USING THE SEPARATOR

(57) Abstract:

PURPOSE: A gelled separator and an electrochemical cell using the separator are provided, to improve ion conductivity, electrochemical stability, mechanical properties, electrolyte solution maintenance and adhesive strength to an electrode. CONSTITUTION: The gelled separator is prepared by coating a porous polymer which can be gelled by an electrolyte solution, on at least one surface of a separator porously. Preferably the porous polymer is at least one selected from the group consisting of polyethylene oxide, polyacrylonitrile, polyvinylidene fluoride, poly(methyl methacrylate), polystyrene, poly(vinyl pyrrolidone), poly(vinyl chloride) and polybutadiene. The polymer used as a separator is at least one selected from the group consisting of an olefin-based resin such as polyethylene and polypropylene, a fluoride-based resin such as polyvinylidene fluoride and polytetrafluoroethylene, an ester-based resin such as polyethylene terephthalate, and cellulose-based nonwoven.



copyright KIPO 2004

Legal Status

Date of request for an examination (20021115)
 Notification date of refusal decision (00000000)
 Final disposal of an application (rejection)
 Date of final disposal of an application (20050530)
 Patent registration number ()
 Date of registration (00000000)
 Number of opposition against the grant of a patent ()
 Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

BEST AVAILABLE COPY

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
H01M 2/16

(11) 공개번호 10-2004-0042749
(43) 공개일자 2004년 05월 20일

(21) 출원번호 10-2002-0071337
(22) 출원일자 2002년 11월 15일
(71) 출원인 한밭대학교
대전광역시 유성구 덕명동 산16-1 한밭대학교
(72) 발명자 김동원
대전광역시 서구 삼전동 993번지 청솔아파트 5동 307호
민효석
충북청주시상당구탑동273-1번지 19/2

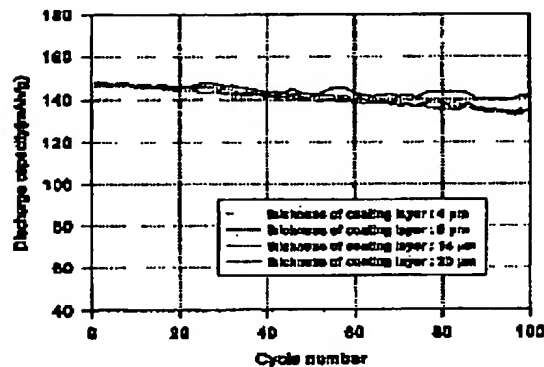
심사결과: 있음

(54) 다공성 고분자가 코팅된 겔화 세퍼레이터 및 이를이용한 전기화학셀

요약

본 발명은 이온전도특성, 전기화학적 안정성, 기계적 특성 및 전해액 보액 특성이 우수하며, 전극과의 접착성이 뛰어난, 다공성 고분자가 코팅된 겔화 세퍼레이터 및 이를용 이용한 전기화학셀에 관한 것이다. 기계적 특성의 향상을 위하여 본 발명에서는 지지체로 폴리올레핀계 분리막을 사용하였고, 지지체에 코팅되는 고분자로 전해액에 대해 보액특성이 뛰어나고, 전착성이 우수한 습질을 다공질로 코팅함으로써, 전지제조공정시 전해액을 빠른 시간내에 흡수할 뿐 아니라, 전해액 누액을 방지하고 안전성을 향상시켰다. 본 발명을 통하여 개발한 다공성 고분자가 코팅된 겔화 세퍼레이터를 이차전지에 적용하는 경우, 전해액 흡수입이 가능하여, 적층 또는 권취 형태의 전지제조가 모두 가능하며, 코팅되는 고분자가 전해액과의 상용성이 뛰어나 전해액 누액이 없고 안전한 리튬이차전지를 제조할 수 있다.

도표



색인어

겔화, 고분자전해질, 다공성, 세퍼레이터, 전기화학셀, 코팅.

문세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 의한 다공성 고분자가 코팅된 겔화 세퍼레이터의 표면을 전자현미경으로 관찰한 사진이다.

도 2는 본 발명에 의한 다공성 고분자가 코팅된 겔화 세퍼레이터를 전해액을 이용하여 겔화시킨 후, 선형 주사전위법으로 측정된 전류-전압 곡선을 나타내는 도면이다.

본 발명에 의한 다공성 고분자가 코팅된 절화 세퍼레이터의 제조공정은 크게 고분자 용액을 분리막에 코팅하는 공정과, 이들을 상전이(phase inversion) 과정에 의해 다공질로 만드는 두 가지 공정으로 구성된다. 먼저 고분자와 유기용매로 구성되는 고분자 용액을 폴리올레핀 분리막의 양면에 균일한 두께로 코팅한다. 이들을 다시 용이 담긴 용기에 5 시간 이상 담가줌으로써 상전이를 진행시킨다. 상전이 과정에서 유기용매와 비용매인 물 사이에 자리 바꿈이 일어나 코팅된 고분자 층에 수많은 기공들이 형성된다. 이를 물 순수한 증류수로 여러번 세척한 후 진공오븐에서 24 시간 이상 건조시키면, 다공성 고분자가 양면으로 코팅된 세퍼레이터가 얻어진다. 이들의 공극률은 30~80 % 정도이며, 공극률에 따라서 기계적 특성의 큰 차이를 보인다. 또한 고분자 용액의 농도를 조절함으로써 코팅되는 다공성 고분자의 두께를 제어할 수 있으며, 이차전지에 이들을 적용하기 위해서는 10~20 μm 범위의 두께가 바람직하다. 이와같은 방법으로 얻어진 다공성 고분자가 코팅된 세퍼레이터를 전해액과 접촉시키게 되면 순간적으로 절화가 진행됨과 동시에 미온 전도성이 부여되어 고분자 전해질로 사용할 수 있다. 이 때 세퍼레이터에 코팅된 고분자와의 전해액에 의해 절화가 진행되면서 접촉특성이 발현되어 전지제조시 전극과의 일체화가 쉽게 이루어진다.

본 발명에서 사용되어진 분리막으로는 특히 한정되어지는 것은 없으며, 종래 공지의 것을 사용하는 것이 가능하다. 예를들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 수지, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스터계 수지 및 셀룰로오스계와 같은 종이재질의 부직포도 가능하다. 이들은 공극률이 최소 30 % 이상이며, 25 μm 내외의 두께를 갖는 기계적 강도가 뛰어난 미세다공막이다. 또한, 본 발명에서 분리막에 코팅되는 고분자는 전해액과 적당한 친화성이 있으면서 전해액에 용해되지 않는 물질이 바람직하다. 예를들면 아크릴로니트릴-메틸메타크릴레이트 공중합체가 대표적이다. 공중합체에서 아크릴로니트릴과 메틸메타크릴레이트의 상대적인 비율은 전해액 주입시 이들의 흡수량과 전극과의 접촉성을 결정시켜주는 중요한 변수이다. 고분자를 용해시키기 위해서 사용되는 유기용매는 코팅되는 고분자에 대해서는 우수한 용해 특성을 갖고 있어야 하며, 지지체로 사용되는 분리막에 대해서는 비용매 특성을 가져야 한다. 이러한 유기용매에는 아세톤, 테트라하드로퓨란, 아세트니트릴, 디메틸포름아마이드, 디메틸설폭사이드, N-메틸피롤리돈, 디메틸카보네이트 등이 있고, 이들 유기용매를 2개 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 다공성 고분자가 코팅된 세퍼레이터를 절화시킴과 동시에, 미온 전도도를 부여하기 위해 사용되는 전해액은 비양자성용매와 리튬염으로 구성되는 혼합물이다. 구체적으로 전해액에 사용되는 비양자성용매로서는 에틸렌 카보네이트, 프로판 카보네이트 등의 환상형 에스테르계, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸카보네이트 등의 선형 에스테르계, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄 등의 선형 에테르계, 테트라하드로퓨란 등의 환상형 에테르계, γ -부틸로락톤 등의 락톤류 등을 사용하는 것이 가능하고, 이들을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 리튬염으로서 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆), 리튬 퍼클로로레이트(LiClO₄), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬 트리플루오로메탄설포네이트(LiCF₃SO₃) 등을 사용하는 것이 가능하며, 이들 리튬염만으로 한정하는 것이 아니고, 이외의 다양한 음이온과 결합된 리튬염도 사용 가능하다.

본 발명으로 제조되는 다공성 고분자가 코팅된 절화 가능한 세퍼레이터를 사용하여 리튬이차전지를 제조하는 경우, 양극 및 음극으로는 다음과 같은 재료들이 사용될 수 있다. 양극으로는 주로 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬망간산화물 등의 리튬금속산화물이 사용되어지며, 이 외에도 황화티타늄, 산화바나듐 등의 비절화 및 절화 용의 반응성 유기물들을 사용하는 것이 가능하다. 또한, 음극으로는 리튬금속, 리튬알로이, 비절화탄소, 흑연계 탄소를 사용하는 것이 가능하다.

본 발명은 하기의 실시 예에 의하여 보다 구체화될 것이며, 하기 실시예는 본 발명의 구체적인 예시에 불과하며 본 발명의 보호범위를 한정하거나 제한하고자 하는 것은 아니다.

[실시예]

(실시예 1)

본 발명의 방법에 따른 다공성 고분자가 코팅된 절화 세퍼레이터를 하기와 같이 제조하였다. 아크릴로니트릴 조성비 85 몰 %인 아크릴로니트릴-메틸메타크릴레이트 공중합체를 디메틸포름아마이드 용매에 1 중량 %로 용해시킨 고분자 용액을 제조한다. 지지체로 사용되는 두께 25 μm , 공극률 40 %인 폴리에틸렌 분리막에 위에서 제조한 고분자 용액을 코팅시킨 후, 이들을 용이 담긴 용기에 12 시간 담가둔다. 이들을 꺼내어 증류수로 깨끗이 세척한 후 진공오븐에서 24 시간 건조한다. 얻어진 다공성 고분자가 코팅된 세퍼레이터 표면의 전자현미경 사진이 제 1도에 실려있다. 코팅된 고분자 층에 많은 기공이 형성되었음을 관찰할 수 있으며, 코팅된 다공성 고분자 층의 두께는 단면기준 2.5 μm 로 세퍼레이터의 총 두께는 30 μm 이다. 이들을 전해액에 침적시키면 다공막 내부로 전해액이 확산되어 침투할 뿐 아니라, 다공막 표면의 고분자가 절화되어 미온 전도성을 갖게된다. 이 때 전해액은 리튬퍼클로로레이트염을 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트(부피비 1/1) 혼합용매에 1 M의 농도로 녹인 것을 사용하였다. 전해액 침적 전후의 무게 변화로부터 세퍼레이터가 함유하고 있는 전해액 양은 중량비로 85 %이었고, 미온 전도도를 측정한 결과 상온에서 $7.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이었다. 전기화학적 안정성은 선형주사전위 실험을 통해 조사하였는데, 리튬을 기준전극으로 하여 5.0 V에 이를 때까지 전기화학적으로 안정한 것으로 나타났다(제 2 도 참조).

(실시예 2)

폴리에틸렌 분리막에 코팅하는 고분자 용액의 농도를 변화시킴으로써 분리막에 코팅되는 다공성 고분자 층의 두께를 조절하였다. 이 때 다공성 고분자 층의 두께 변화(양면기준)에 따른 전해액 흡수량과 미온전도도 값이 표 1에 나타나 있다.

표 1

다공성 고분자 층의 두께(μm)	4	9	14	20
세퍼레이터의 총 두께(μm)	30	35	40	46
전해액 포화량(%)	85	80	90	91
이온전도도(S/cm)	7.7×10^{-4}	9.1×10^{-4}	1.1×10^{-4}	1.0×10^{-4}

전기화학적 안정성 측정결과, 다공성 고분자 층의 두께에 관계없이 5.0 V 까지 안정한 것으로 나타났다 (제 2 도 참조).

(실시예 3)

실시예 1과 실시예 2의 방법으로 제조한 다공성 고분자가 코팅된 겔화 세퍼레이터와 탄소음극 및 리튬코발트산화물(LiCoO_2)을 양극을 사용하여 리튬이차전지를 제조하였다. 음극은 활물질인 인조흑연 92 중량 %와 바인더인 폴리비닐리덴플루오라이드 8 중량 %로 구성되며, 구리호일 위에 단면 코팅하여 사용하였다. 양극은 활물질인 리튬코발트산화물(LiCoO_2) 94 중량 %, 도전제인 슈퍼-P 카본 3 중량 % 및 바인더인 폴리비닐리덴플루오라이드 3 중량 %로 구성되며, 알루미늄 호일 위에 단면 코팅하여 사용하였다. 실시예 1 및 2에서 전해액에 의하여 겔화된 세퍼레이터를 양극 위에 올려놓고, 다시 여기에 탄소 음극을 올려놓고, 알루미늄 필름백으로 진공포장하여 셀을 제조하였다. 충·방전 실험은 Toyo시의 충방전기를 사용하여 수행하였다. 제조된 리튬이차전지를 2.8에서 4.2 V 범위내에서 0.2 C의 충방전 속도로 충방전 테스트하였다. 이 때 얻어진 싸이클수에 따른 방전용량의 변화가 제 3도에 실려있다. 얻어진 이차전지의 방전용량은 양극의 LiCoO_2 활물질 질량을 기준으로 판단한 값이다. 싸이클 반복에 따른 용량 감소의 폭이 적어 비교적 좋은 싸이클 특성을 보임을 알 수 있다. 이는 폴리에틸렌 분리막 양면에 코팅된 다공성 고분자가 전해액을 효과적으로 보액하고 있을 뿐 아니라, 전극/세퍼레이터의 계면 접촉도 향상시켜 주기 때문이다. 제조된 리튬이차전지의 방전용량에 방전곡선이 제 4도에 실려있다. 고율인 2C 에서도 138 mAh/g의 비용량을 나타내어 우수한 고율방전특성을 보임을 알 수 있다.

복합의 효과

본 발명에 의하여 고안된 다공성 고분자가 코팅된 겔화 세퍼레이터를 전기 화학셀에 적용하는 경우 다음과 같은 특징 및 효과가 기대된다. 전해액 누액이 적어 안정성이 향상되며, 가벼운 알루미늄 파우치를 포장재로 사용할 수 있다. 분리막에 코팅하는 고분자를 다공질로 제조함으로써 전해액 흡수량을 증가시킬 수 있다. 전지제조과정시 전해액의 흡수속도를 향상시킬 수 있다. 접착성이 있는 겔 고분자 전해질을 세퍼레이터 표면에 코팅시킴으로써 전극/전해질 접촉력을 향상시킬 수 있다. 기계적 특성이 우수하여, 핸들링이 가능한 박막의 전해질 필름제조가 가능하며, 전지조립시 수율이 높고, 사용시 내부단락의 가능성이 적다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

전해액에 의해 겔화될 수 있는 고분자를 분리막의 적어도 한쪽 면에 다공질로 코팅하여 제조되는 세퍼레이터 및 이로부터 제조되는 전기화학셀.

청구항 2

제 1항에 있어서, 겔화과정이 전지 조립후 주입되는 전해액에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기화학셀.

청구항 3

제 1항에 있어서, 분리막에 코팅되는 겔화할 수 있는 다공성의 고분자가 폴리에틸렌옥사이드, 폴리마크릴로니트릴, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리에틸렌테트라플레이트, 폴리스티렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리염화비닐, 폴리부타디엔으로부터 선택된 단일 성분 또는 2종 이상의 성분으로 이루어진 공중합체 또는 블렌드를 사용하는 것을 특징으로 하는 겔화 세퍼레이터.

청구항 4

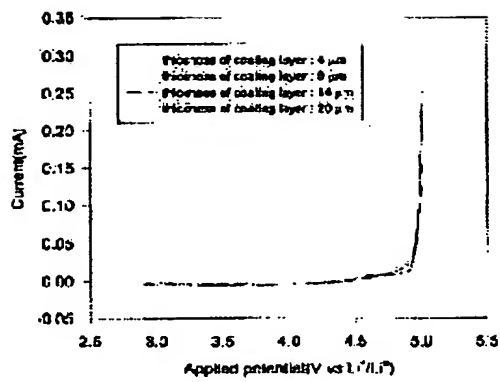
제 1항에 있어서, 상기 분리막으로 사용되는 고분자가, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 수지, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 에스터계 수지 및 셀룰로오스계 부직포로 이루어진 군으로부터 선택된 단일 성분 또는 2종 이상의 성분으로 이루어진 것을 특징으로 하는 다공성 겔화 세퍼레이터.

도면

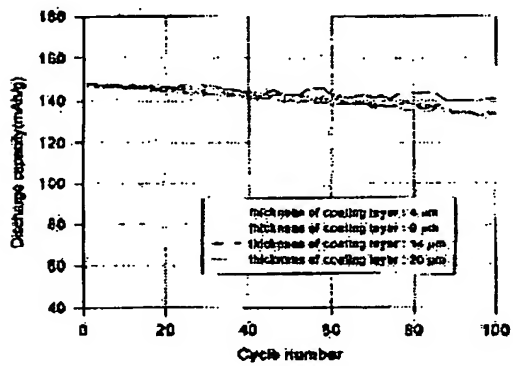
ED1

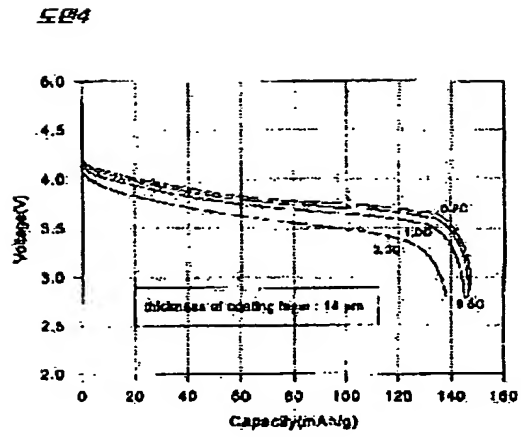


ED2



ED3





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.